

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006404

International filing date: 31 March 2005 (31.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-167693  
Filing date: 04 June 2004 (04.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 6 月 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 6 7 6 9 3

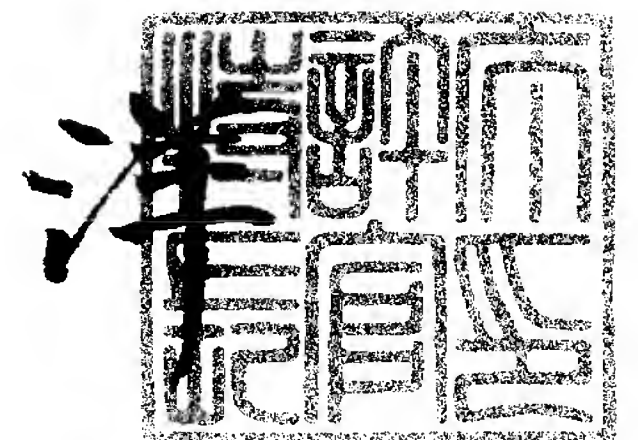
パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 1 6 7 6 9 3  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): T D K 株 式 会 社

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	99P07850
【提出日】	平成16年 6月 4日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01F 1/053
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
【氏名】	三輪 将史
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
【氏名】	萩原 淳
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
【氏名】	坂本 健
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
【氏名】	中野 睦子
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
【氏名】	河原 博
【特許出願人】	
【識別番号】	000003067
【氏名又は名称】	TDK株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100088155
【弁理士】	
【氏名又は名称】	長谷川 芳樹
【選任した代理人】	
【識別番号】	100092657
【弁理士】	
【氏名又は名称】	寺崎 史朗
【選任した代理人】	
【識別番号】	100129296
【弁理士】	
【氏名又は名称】	青木 博昭
【選任した代理人】	
【識別番号】	100127247
【弁理士】	
【氏名又は名称】	赤堀 龍吾
【電話番号】	03-3564-8001
【連絡先】	担当
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	014708
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

希土類元素を含有する磁石素体を熱処理して、当該磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、

前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を前記保護層が有するように、酸化性ガスを含む酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、前記磁石素体を熱処理し保護層を形成する保護層形成工程と、

前記保護層形成工程後の前記保護層の表面上に、樹脂を含有する樹脂層形成用塗布液を塗布して乾燥し、樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、  
を備えることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項 2】

希土類元素を含有する磁石素体と、

当該磁石素体の表面上に形成され、酸素及び磁石素体由来の元素を含有し、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有する保護層と、

当該保護層の表面上に形成され、樹脂を含有する樹脂層と、  
を備えることを特徴とする希土類磁石。

【請求項 3】

前記磁石素体が、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、

前記第一の層が、酸素、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、

前記第二の層が、酸素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、且つ希土類元素を実質的に含有しないことを特徴とする請求項 2 に記載の希土類磁石。

【請求項 4】

前記樹脂が熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の希土類磁石。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類磁石及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類磁石及びその製造方法に関し、特に表面上に保護層が形成された希土類磁石に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、25MG O e 以上の高エネルギー積を示す永久磁石として、いわゆる希土類磁石（R－F e－B系磁石；Rはネオジム（N d）などの希土類元素を示す。以下、同様。）が開発されている。このような希土類磁石としては、例えば、特許文献1では焼結により形成されるものが、また特許文献2では高速急冷により形成されるものが開示されている。

【0003】

この希土類磁石は高エネルギー積を示すものの、主成分として比較的容易に酸化される希土類元素及び鉄を含有するため耐食性が比較的低い。

【0004】

このような希土類磁石の耐食性を改善することを目的として、保護層を形成することが提案されている。この中でも、特許文献3では、希土類磁石を酸化性雰囲気下にて200～500℃で加熱することで、保護層を形成することが提案されている。

【0005】

【特許文献1】 特開昭59－46008号公報

【特許文献2】 特開昭60－9852号公報

【特許文献3】 特開平5－226129号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献3においては、酸化性雰囲気下において特定の温度で保護層を形成することが提案されているが、かかる文献では保護層を形成する際の条件をどのように調整するのか具体的には開示されていない。そのため、希土類磁石を酸化性雰囲気下で熱処理した場合には、希土類磁石の腐食を防止するために十分な保護層は形成できず、耐蝕試験において粉ふきや重量減少が生じるという問題があった。

【0007】

そこで、本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、十分な耐食性を有する希土類磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、十分な耐食性を有する希土類磁石を得るために鋭意研究した結果、酸化性雰囲気下において希土類磁石を熱処理して保護層を形成する場合に、希土類磁石の表面上に形成する酸化膜の構成を指標とすることで、希土類磁石の過度の腐食を抑制できると共に上記課題が解決されることを見出し、さらに上記保護層上に樹脂層を設けることで耐食性がより向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、希土類元素を含有する磁石素体を熱処理して、当該磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、上記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を上記保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、上記磁石素体を熱処理し保護層を形成する保護層形成工程と、上記保護層形成工程後の保護層の表面上に、樹脂を含有する樹脂層形成用塗布液を塗布して乾燥し、樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、



を備えることを特徴とする希土類磁石の製造方法を提供することにある。

【0010】

また、本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成された保護層と、当該保護層の表面上に形成され、樹脂を含有する樹脂層とを備え、保護層が、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、上記磁石素体を熱処理することで形成されたものであることを特徴とする。

【0011】

本発明によれば、希土類磁石の表面上に形成する酸化膜の構成を指標とし、磁石素体を酸化性雰囲気下で熱処理する際の酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整することで、希土類磁石が腐食し易い酸化性雰囲気において過度の腐食の発生を抑制できると共に耐食性に優れる保護層が形成でき、さらに樹脂層を設けることで、十分な耐食性を有する希土類磁石を得ることができる。

【0012】

また、本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、塩水噴霧試験における錆の発生が軽微であり、その試験に伴う磁気特性の劣化も十分に抑制されたものである。さらに、本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、保護層が上述のように形成されていることから、その保護層表面は微小な結晶が析出して微小な凸凹形状が形成されていると考えられる。したがって、この凸凹形状によりアンカー効果が発現し、保護層と樹脂層との密着性が向上し、樹脂層の剥離や膨れが十分に抑制され、磁気特性の劣化も十分に抑制される。

【0013】

本発明の製造方法により得られる希土類磁石が十分な耐食性を有する理由について、本発明者らは以下のように推察する。

【0014】

すなわち、本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、その構成元素として希土類元素を含有している。かかる希土類元素は、非常に酸化しやすく、酸性溶液中に溶出しやすい。本発明の希土類磁石は、保護層が磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有する。したがって、希土類磁石が、希土類元素を実質的に含有しない第二の層により覆われていることで、保護層の安定性が向上し、耐食性が向上したと考えられる。また、上記特定の構成の保護層は緻密な構成を有しており、その結果、保護層の安定性が向上し、耐食性が向上したことも考えられる。加えて、本発明の希土類磁石は、その表面が樹脂層により被覆されていることから、希土類磁石を構成する金属と外部に存在する水蒸気、酸素等の酸化性物質との接触を抑制することができ、耐食性がさらに向上したと考えられる。

【0015】

なお、樹脂層に含有される樹脂としては、高温環境（例えば、150℃以上）においても所望の特性を発揮できることから、熱硬化性樹脂が好ましい。

【0016】

このように本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、十分な耐食性を有することから、自動車や産業機械等の部品としての用途に好適であり、特にハイブリッド自動車用のモーターとしての用途に好適である。

【0017】

また、本発明の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、当該磁石素体の表面上に形成され、酸素及び磁石素体由来の元素を含有し、上記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層及び当該第一の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層を有する保護層と、当該保護層の表面上に形成され、樹脂を含有する樹脂層と、を備えることを特徴とする。

#### 【 0 0 1 8 】

本発明の希土類磁石は十分な耐食性を有するものであり、かかる希土類磁石における保護層の膜厚は均一であり、寸法精度に優れている。また、本発明の希土類磁石は、上記特定の保護層及び樹脂層が形成されていることから、製造時及び使用時における性能の劣化が抑制され、製造された磁石の信頼性を向上させることが可能となる。

#### 【 0 0 1 9 】

また、本発明の希土類磁石においては、磁石素体が、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、第一の層が、酸素、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、第二の層が、酸素及び希土類元素以外の遷移元素を含有し、且つ希土類元素を実質的に含有しないことが好ましい。また、本発明の希土類磁石においては、かかる希土類元素がネオジムであり、第二の層がネオジムを実質的に含有しないことが好ましい。また、かかる希土類元素以外の遷移元素としては、鉄及び／又はコバルトであることが好ましい。

#### 【 0 0 2 0 】

また、本発明の希土類磁石においては、第一の層と第二の層との総膜厚（第一の層の膜厚と第二の層の膜厚との合計）が、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

#### 【 0 0 2 1 】

上述したように、本発明の製造方法により得られる希土類磁石における保護層は、上記特定の構成となるように、酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体を熱処理して形成される。なお、熱処理される磁石素体は、実用形状に加工した後のものである。

#### 【 0 0 2 2 】

上記本発明の希土類磁石の製造方法によれば、非常に簡易に且つ低コストで保護層を形成することができ、さらに均一な膜厚の保護層を形成でき、寸法精度に優れる希土類磁石を製造することができる。

#### 【 0 0 2 3 】

また、上記本発明の希土類磁石の製造方法においては、熱処理の際に、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間を調整して磁石素体を熱処理することが好ましい。上記3つの条件を調整することで、より容易で、確実に十分な耐食性を有する希土類磁石を得ることができる。

#### 【 0 0 2 4 】

また、上記本発明の希土類磁石の製造方法においては、磁石素体を、熱処理の前段において酸洗浄することが好ましい。上述した熱処理の前段において、磁石素体を酸洗浄しておくことで、磁石素体の製造時又は製造後に磁石素体表面上に形成する加工による変質層や酸化層を除去できることから、所望の酸化膜をより精度よく形成することができる。

#### 【発明の効果】

#### 【 0 0 2 5 】

本発明によれば、十分な耐食性を有する希土類磁石及びその製造方法を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【 0 0 2 6 】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

#### 【 0 0 2 7 】

図1は、本発明の希土類磁石の一実施形態を示す模式斜視図であり、図2は図1の希土類磁石をI—I線により切断した際に現れる断面を模式的に表した図である。図1、2から明らかなとおり、本実施形態の希土類磁石1は磁石素体3と、その磁石素体3の表面の全体を被覆して形成される保護層5と、その保護層5の表面全体を被覆して形成される樹

脂層 7 とから構成されるものである。

#### 【 0 0 2 8 】

(磁石素体)

磁石素体 3 は、希土類元素を含有する永久磁石である。この場合、希土類元素とは、長周期型周期表の第 3 族に属するスカンジウム (S c)、イットリウム (Y) 及びランタノイド元素のことをいう。なお、ランタノイド元素には、例えば、ランタン (L a)、セリウム (C e)、プラセオジウム (P r)、ネオジウム (N d)、サマリウム (S m)、ユーロピウム (E u)、ガドリニウム (G d)、テルビニウム (T b)、ジスプロシウム (D y)、ホルミウム (H o)、エルビウム (E r)、ツリウム (T m)、イッテルビウム (Y b)、ルテチウム (L u) 等が含まれる。

#### 【 0 0 2 9 】

磁石素体 3 の構成材料としては、上記希土類元素と、希土類元素以外の遷移元素とを組み合わせる含有させたものが例示できる。この場合、希土類元素としては、N d、S m、D y、P r、H o 及び T b からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が好ましく、これらの元素に L a、C e、G d、E r、E u、T m、Y b 及び Y からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を更に含有したものであるとより好適である。

#### 【 0 0 3 0 】

また、希土類元素以外の遷移元素としては、鉄 (F e)、コバルト (C o)、チタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、マンガン (M n)、ニッケル (N i)、銅 (C u)、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、ハフニウム (H f)、タンタル (T a) 及びタングステン (W) からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が好ましく、F e 及び／又は C o がより好ましい。

#### 【 0 0 3 1 】

より具体的には、磁石素体 3 の構成材料としては、R－F e－B 系や R－C o 系のものが例示できる。前者の構成材料においては、R としては N d を主成分とした希土類元素が好ましく、また後者の構成材料においては、R としては S m を主成分とした希土類元素が好ましい。

#### 【 0 0 3 2 】

磁石素体 3 の構成材料としては、特に、R－F e－B 系の構成材料が好ましい。このような材料は実質的に正方晶系の結晶構造の主相を有しており、また、この主相の粒界部分に希土類元素の配合割合が高い希土類リッチ相、及びホウ素原子の配合割合が高いホウ素リッチ相を有している。これらの希土類リッチ相及びホウ素リッチ相は磁性を有していない非磁性相であり、このような非磁性相は通常、磁石構成材料中に 0.5 ～ 50 体積% 含有されている。また、主相の粒径は、通常 1 ～ 100  $\mu$ m 程度である。

#### 【 0 0 3 3 】

このような R－F e－B 系の構成材料においては、希土類元素の含有量が 8 ～ 40 原子% であると好ましい。希土類元素の含有量が 8 原子% 未満である場合、主相の結晶構造が  $\alpha$  鉄とほぼ同じ結晶構造となり、保持力 (i H c) が小さくなる傾向にある。一方、40 原子% を超えると希土類リッチ相が過度に形成されてしまい、残留磁束密度 (B r) が小さくなる傾向にある。

#### 【 0 0 3 4 】

また、F e の含有量は 42 ～ 90 原子% であると好ましい。F e の含有量が 42 原子% 未満であると残留磁束密度が小さくなり、また、90 原子% を超えると保持力が小さくなる傾向にある。さらに、B の含有量は 2 ～ 28 原子% であると好ましい。B の含有量が 2 原子% 未満であると菱面体構造が形成されやすく、これにより保持力が小さくなる傾向にあり、また 28 原子% を超えると、ホウ素リッチ相が過度に形成されて、これにより残留磁束密度が小さくなる傾向にある。

#### 【 0 0 3 5 】

上述した構成材料においては、R－F e－B 系における F e の一部が、C o で置換されていてもよい。このように F e の一部を C o で置換すると、磁気特性を低下させることな



く温度特性を向上させることができる。この場合、C o の置換量は、F e の含有量よりも大きくならない程度とすることが望ましい。C o 含有量がF e 含有量を超えると、磁石素体3の磁気特性が低下する傾向にある。

#### 【0036】

また上記構成材料におけるBの一部は、炭素(C)、リン(P)、硫黄(S)又は銅(Cu)等の元素により置換されていてもよい。このようにBの一部を置換することによって、磁石素体の製造が容易となるほか、製造コストの低減も図れるようになる。このとき、これらの元素の置換量は、磁気特性に実質的に影響しない量とすることが望ましく、構成原子総量に対して4原子%以下とすることが好ましい。

#### 【0037】

さらに、保持力の向上や製造コストの低減等を図る観点から、上記構成に加え、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、ビスマス(Bi)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、アンチモン(Sb)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、ジルコニウム(Zr)、ニッケル(Ni)、ケイ素(Si)、ガリウム(Ga)、銅(Cu)、ハフニウム(Hf)等の元素を添加してもよい。これらの添加量も磁気特性に影響を及ぼさない範囲とすることが好ましく、構成原子総量に対して10原子%以下とすることが好ましい。また、その他、不可避免的に混入する成分としては、酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)、カルシウム(Ca)等が考えられ、これらは構成原子総量に対して3原子%程度以下の量で含有されていても構わない。

#### 【0038】

このような構成を有する磁石素体3は、粉末冶金法によって製造することができる。この方法においては、まず鑄造法やストリップキャスト法等の公知の合金製造プロセスにより所望の組成を有する合金を作製する。次に、この合金をジョークラッシャー、ブラウンミル、スタンプミル等の粗粉碎機を用いて10～100 $\mu$ mの粒径となるように粉碎した後、更にジェットミル、アトライター等の微粉碎機により0.5～5 $\mu$ mの粒径となるようにする。こうして得られた粉末を、好ましくは600kA/m以上の磁場強度を有する磁場のなかで、0.5～5t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形する。

#### 【0039】

その後、得られた成形体を、好ましくは不活性ガス雰囲気又は真空下中、1000～1200℃で0.5～10時間焼結させた後に急冷する。さらに、この焼結体に、不活性ガス雰囲気又は真空中、500～900℃で1～5時間の熱処理を施し、必要に応じて焼結体を所望の形状(実用形状)に加工して、磁石素体3を得る。

#### 【0040】

このようにして得られた磁石素体3には、さらに酸洗浄が施されることが好ましい。すなわち、後述する熱処理の前段において磁石素体3の表面に対して酸洗浄が施されることが好ましい。

#### 【0041】

酸洗浄で使用する酸としては、硝酸を用いることが好ましい。一般の鋼材にメッキ処理を施す場合、塩酸、硫酸等の非酸化性の酸が用いられることが多い。しかし、本実施形態での磁石素体3のように、磁石素体3が希土類元素を含む場合には、これらの酸を用いて処理を行うと、酸により発生する水素が磁石素体3の表面に吸蔵され、吸蔵部位が脆化して多量の粉状未溶解物が発生する。この粉状未溶解物は、表面処理後の面粗れ、欠陥および密着不良を引き起こすため、上述した非酸化性の酸を酸洗浄処理液に含有させないことが好ましい。したがって、水素の発生が少ない酸化性の酸である硝酸を用いることが好ましい。

#### 【0042】

このような酸洗浄による磁石素体3の表面の溶解量は、表面から平均厚みで5 $\mu$ m以上、好ましくは10～15 $\mu$ mとするのが好適である。磁石素体3の表面の加工による変質層や酸化層を完全に除去することで、後述する熱処理により、所望の酸化膜をより精度よ

く形成することができる。

#### 【0043】

酸洗浄に用いられる処理液の硝酸濃度は、好ましくは1規定以下、特に好ましくは0.5規定以下である。硝酸濃度が高すぎると、磁石素体3の溶解速度が極めて速く、溶解量の制御が困難となり、特にバレル処理のような大量処理ではバラツキが大きくなり、製品の寸法精度の維持が困難となる傾向がある。また、硝酸濃度が低すぎると、溶解量が不足する傾向がある。このため、硝酸濃度は1規定以下とすることが好ましく、特に0.5～0.05規定とすることが好ましい。また、処理終了時のFeの溶解量は、1～10g/l程度とする。

#### 【0044】

酸洗浄を行った磁石素体3の表面から少量の未溶解物、残留酸成分を完全に除去するため、超音波を使用した洗浄を実施することが好ましい。この超音波洗浄は、磁石素体3の表面に錆を発生させる塩素イオンが極めて少ない純水中で行うのが好ましい。また、上記超音波洗浄の前後、及び酸洗浄の各過程で必要に応じて同様な水洗を行ってもよい。

#### 【0045】

(保護層)

保護層5は、磁石素体3由来の元素及び酸素を含有し、磁石素体3を覆い希土類元素を含有する第一の層5aと、当該第一の層5aを覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層5bとを有する。ここで、磁石素体3由来の元素とは、磁石素体3の構成材料であり、少なくとも希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素が含まれ、さらにB、Bi、Si、Alなどが含まれる場合がある。保護層5は、磁石素体3上に塗ったり貼ったりなどしたものではなく、磁石素体3自体が酸化するなどして変化することで、磁石素体3上に現れる元素からなる。そのため、保護層5には磁石素体を構成しない新たな金属元素は含まれないが、酸素、窒素などの非金属元素が含まれる場合がある。

#### 【0046】

第一の層5aは、希土類元素を始めとする磁石素体3由来の元素及び酸素を含有し、より具体的には、酸素、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有する。磁石素体3の構成材料がR-Fe-B系のものである場合には、遷移元素はFeを主成分とするものであり、その構成材料の組成によりCoなどを含んでいてもよい。

#### 【0047】

また、第二の層5bは、磁石素体3由来の元素及び酸素を含有するが、希土類元素を実質的に含有しない。より具体的には、第二の層5bは、酸素及び希土類元素以外の遷移元素を含有する。磁石素体3の構成材料がR-Fe-B系のものである場合には、遷移元素はFeを主成分とするものであり、その構成材料の組成によりCoなどを含んでいてもよい。

#### 【0048】

第一の層5a及び第二の層5bの各構成材料の含有量は、EPMA(X線マイクロアナライザー法)、XPS(X線光電子分光法)、AES(オーグエ電子分光法)又はEDS(エネルギー分散型蛍光X線分光法)等の公知の組成分析法を用いて確認することができる。

#### 【0049】

ここで、希土類元素を実質的に含有しない態様としては、上述したEDSにより希土類元素が検出されない態様が考えられる。

#### 【0050】

保護層5は、酸化性ガスを含む酸化性雰囲気中で、保護層5が上述した構成となるように、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体3を熱処理(加熱)することで形成される(保護層形成工程)。なお、かかる熱処理の際には、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間の3つの条件を調整することが好ましい。

#### 【0051】

ここで、酸化性雰囲気とは、酸化性ガスを含むすれば特に限定されないが、大気、酸素雰囲気（好ましくは酸素分圧調整雰囲気）、水蒸気雰囲気（好ましくは水蒸気分圧調整雰囲気）等の酸化が促進される雰囲気である。また、酸化性ガスとしては、特に限定されないが、酸素、水蒸気等が挙げられる。この中で、例えば、水蒸気雰囲気とは水蒸気分圧が10hPa以上の雰囲気であり、その雰囲気には、水蒸気と共に不活性ガスが共存している。かかる不活性ガスとしては窒素が挙げられ、水蒸気雰囲気の態様としては水蒸気と不活性ガスとからなる雰囲気がある。酸化性雰囲気を水蒸気雰囲気とすることで、より簡易に保護層を形成することができ、好ましい。

#### 【0052】

上記条件を調整する際には、先ず、保護層5の構成と、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件との相関を求める。次に、その相関に基づき、保護層5が、上記特定の構成となるように、熱処理の際に、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整する。

#### 【0053】

このとき、処理温度は、300～550℃の範囲から調整されることが好ましく、350～500℃の範囲から調整されることがより好ましい。処理温度が上記上限値を超えると、磁石素体3の腐食が発生し易くなる傾向があり、他方、上記下限値未満であると、所望の酸化膜を形成することが困難となる傾向がある。

#### 【0054】

また、処理時間は、1分～24時間の範囲から調整されることが好ましく、5分～10時間の範囲から調整されることがより好ましい。処理時間が上記上限値を超えると、磁気特性が劣化する傾向があり、他方、上記下限値未満であると、所望の酸化膜を形成することが困難となる傾向がある。

#### 【0055】

また、酸化性雰囲気が水蒸気雰囲気である場合には、先ず、保護層5の構成と、水蒸気分圧、処理温度及び処理時間との相関を求める。次に、その相関に基づき、保護層5が、上記特定の構成となるように、熱処理の際に、水蒸気分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整する。

#### 【0056】

このとき、処理温度及び処理時間は、上述した範囲内から調整されることが好ましい。また、水蒸気分圧は、10～2000hPaの範囲から調整されることが好ましい。

#### 【0057】

また、第一の層5aと第二の層5bとの総膜厚は、0.1～20μmであることが好ましく、0.1～5μmであることがより好ましく、0.1～3μmであることがさらに好ましい。総膜厚が0.1μm未満であると、保護層5の形成が困難となる傾向がある。他方、20μmを超えると、保護層5の形成が困難となる傾向がある。

#### 【0058】

また、第二の層5bの膜厚は、20nm以上であることが好ましい。膜厚が20nm未満であると、膜厚が薄くなり過ぎるため、第一の層5aの腐食の抑制効果が不十分となる傾向がある。

#### 【0059】

（樹脂層）

樹脂層7は、樹脂を含有して構成される。かかる樹脂（resin）としては合成樹脂でも天然樹脂でもよいが、合成樹脂が好ましく、熱硬化性樹脂がより好ましい。このような熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、エポキシメラミン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等が挙げられる。また、熱可塑性樹脂としては、アクリル酸、エチレン、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物を原料とするビニル樹脂が挙げられる。また、樹脂層7は、金属粒子、酸化物粒子等を含有していてもよい。

#### 【0060】



樹脂層 7 は、上述した各樹脂を用いて形成される。すなわち、上述した各樹脂を有機溶剤に溶解させて樹脂層形成用塗布液を調製し、かかる塗布液を保護層 5 の表面上に塗布して乾燥させることで樹脂層 7 は形成する（樹脂層形成工程）。

#### 【0061】

また、樹脂層 7 を形成する際の塗布方法は特に限定されないが、ディップコート法、ディップスピンコート法、スプレーコート法等が挙げられる。また、樹脂層 7 は、樹脂層形成用塗布液を 1 回塗布することで形成してもよく、複数回塗布して形成してもよい。なお、樹脂層 7 を塗布液を複数回塗布して形成した場合には、未塗布部分が生じにくい。

#### 【0062】

樹脂層 7 の膜厚は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  が好ましく、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$  がより好ましい。

#### 【実施例 1】

#### 【0063】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0064】

（実施例 1）

粉末冶金法により、組成が  $13.2\text{Nd}-1.5\text{Dy}-77.6\text{Fe}-1.6\text{Co}-6.1\text{B}$ （数字は原子百分率を表す。）である鋳塊を作製し、これを粗粉碎した。その後、不活性ガスによるジェットミル粉碎を行って、平均粒径約  $3.5 \mu\text{m}$  の微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、磁場中で成形した。次いで、真空中で焼結後、熱処理を施して焼結体を得た。得られた焼結体を  $35\text{mm} \times 19\text{mm} \times 6.5\text{mm}$  の寸法に切り出し加工し、実用形状に加工した磁石素体を得た。

#### 【0065】

次に、得られた磁石素体を  $2\%\text{HNO}_3$  水溶液中に 2 分間浸漬し、その後超音波水洗を施した。

#### 【0066】

上記のように酸洗浄（酸処理）を施した磁石素体を、酸素分圧  $70\text{hPa}$ （酸素濃度  $7\%$ ）の酸素－窒素混合雰囲気中、 $450^\circ\text{C}$  で 8 分間の熱処理を行い、保護層を形成した。

#### 【0067】

上記のようにして磁石素体の表面上に保護層が形成した希土類磁石を、集束イオンビーム加工装置を用いて薄片化し、表面近傍の膜構造を透過型電子顕微鏡で観察した。なお、透過型電子顕微鏡には、日本電子社製の  $\text{JEM}-3010$  を使用した。得られた電子顕微鏡写真を図 3 に、図 3 の電子顕微鏡写真の一部を拡大した写真を図 4 に示す。

#### 【0068】

図 3 及び 4 において一番右側の黒色の層は白金－パラジウム膜であり、その黒色の層に隣接する白色の層は、希土類磁石の保護層うちネオジウムを含有しない第二の層であり、その平均膜厚は  $50\text{nm}$  であることが確認された。また、第二の層に隣接する灰色の層（白色の境界から磁石素体側に向かって徐々に色が濃くなっている層）はネオジウムを含有する第一の層であり、その平均膜厚は  $1 \mu\text{m}$  であることが確認された。なお、図 3 及び 4 からわかるように、第一の層は磁石素体上に形成しており、第二の層は第一の層上に形成していることが確認された。

#### 【0069】

さらに、上記希土類磁石を集束イオンビーム加工装置を用い薄片化し、表面近傍の膜構造を透過型電子顕微鏡（日本電子製の  $\text{JEM}-3010$ ）で観察し、第一の層及び第二の層に含まれる元素を、EDS（Noraan Instruments 社製の VoyagerIII）を用いて分析した。その結果、第一の層からは主な成分として  $\text{Nd}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{O}$  が検出され、第二の層からは  $\text{Fe}$ 、 $\text{O}$  が検出され、 $\text{Nd}$  は検出されなかった。

#### 【0070】

このように保護層が形成された希土類磁石に、さらにフェノール樹脂の塗料をディップスピンコートにより塗布し、 $150^\circ\text{C}$  で 20 分加熱した。この工程を 2 回繰り返し、約 3



$\mu$  mの樹脂層を形成し、実施例 1 の希土類磁石を得た。

【0071】

(実施例 2)

実施例 1 と同様にして焼結体を作製し、得られた焼結体を  $30\text{ mm} \times 19\text{ mm} \times 6.5\text{ mm}$  の寸法に切り出し加工し、実用形状に加工した磁石素体を得た。次いで、実施例 1 と同様に酸洗浄を施し、熱処理を行い、保護層を形成した。なお、得られた希土類磁石は、第一の層は磁石素体上に形成しており、第二の層は第一の層上に形成していることが確認された。

【0072】

このように保護層が形成された希土類磁石に、さらにフェノール樹脂の塗料をスプレーコートにより塗布し、 $150^\circ\text{C}$  で 20 分加熱した。このようにして約  $5\text{ }\mu\text{ m}$  の樹脂層を形成し、実施例 2 の希土類磁石を得た。

【0073】

(比較例 1)

実施例 1 と同様にして磁石素体を作製し、 $2\% \text{HNO}_3$  水溶液による酸洗浄を施し、比較例 1 の希土類磁石を得た。かかる磁石素体に対して、集束イオンビーム加工装置を用いて加工断面を作製し、走査型電子顕微鏡（日立製作所社製、S-4700）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図 5 に、図 5 の電子顕微鏡写真の一部を拡大した写真を図 6 に示す。図 5 及び 6 において白色の層は分析用の白金-パラジウム膜であり、その白色の層の下側には磁石素体を確認された。

【0074】

(比較例 2)

実施例 1 と同様にして磁石素体を作製し、 $2\% \text{HNO}_3$  水溶液による酸洗浄を施した。次に、実施例 1 と同様にして熱処理を行い、保護層を形成し、比較例 2 の希土類磁石を得た。なお、比較例 2 の希土類磁石は、樹脂層を形成していないものである。また、比較例 2 の希土類磁石を、実施例 1 と同様にして透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、比較例 2 の希土類磁石でも、保護層は、希土類磁石の最表面に平均膜厚  $50\text{ nm}$  の第二の層、及び第二の層の下側には平均膜厚  $1\text{ }\mu\text{ m}$  の第一の層から構成されていることが確認された。

【0075】

(塩水噴霧試験)

実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 2 の希土類磁石に対して、JIS K5600-7-1 に準拠し、 $5\%$  の塩水を用いて  $35^\circ\text{C}$  で、96 時間塩水噴霧試験を行った。

【0076】

そして、塩水噴霧試験後における実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 2 の希土類磁石磁束を測定したところ、試験前と比較した磁束低下は、実施例 1 では  $0.4\%$  であり、比較例 1 では  $2.7\%$  であり、比較例 2 では  $2.0\%$  であった。なお、実施例 2 では、磁束の低下は見られなかった。

【0077】

また、塩水噴霧試験による実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 2 の希土類磁石の錆の発生状況を比較した。塩水噴霧試験前の、実施例 2 の希土類磁石の写真を図 7 に、比較例 1 の希土類磁石の写真を図 9 に、比較例 2 の希土類磁石の写真を図 11 に、示す。塩水噴霧試験開始から 24 時間の時点では、実施例 1 では錆の発生は部分的であり軽微であり、また実施例 2 では錆の発生は見られなかった。これに対し、比較例 1 及び 2 では磁石全体を錆が覆っており、特に比較例 1 では錆の発生が顕著であった。塩水噴霧試験開始から 24 時間の時点での、実施例 2 の希土類磁石の写真を図 8 に、比較例 1 の希土類磁石の写真を図 10 に、比較例 2 の希土類磁石の写真を図 12 に、示す。

【0078】

また、塩水噴霧試験開始から 96 時間経過後においても各希土類磁石の錆の発生状況を比較した。その結果、比較例 1 及び 2 では磁石表面から錆が剥がれ落ちるほどに錆が厚く

発生しており、錆を拭き取っても拭き取りきれずに、表面に錆の層が残った。一方、実施例 1 では、磁石の角部などの樹脂層が不完全な部分から発生して流れた錆が、磁石表面の半分ほどを覆ったものの、錆を拭き取ると錆の層は除去され、錆の発生が軽微であることが確認された。また、断面を確認したところ、比較例 2 では、磁石表面から 50  $\mu$ m 程度の厚さで錆が発生していた。一方、実施例 1 では断面に錆が観察されなかった。また、実施例 2 では、錆の発生は見られなかった。

【0079】

(プレッシャー・クッカー・テスト)

実施例 1 ～ 2 の希土類磁石に対して、プレッシャー・クッカー・テストを行った。試験条件は、120℃、0.2 MPa、100% RH の環境下に 100 時間放置とした。その結果、実施例 1 ～ 2 では共に試験による樹脂層の剥離、膨れ、錆の発生といった外観上の変化は認められず、また試験前後における磁束の変化も認められなかった。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図 1】 本発明の希土類磁石の一実施形態を示す概略斜視図である。

【図 2】 本発明の希土類磁石の一実施形態を示す概略断面図である。

【図 3】 実施例 1 の希土類磁石の電子顕微鏡写真である。

【図 4】 図 3 の一部を拡大した電子顕微鏡写真である。

【図 5】 比較例 1 の希土類磁石の電子顕微鏡写真である。

【図 6】 図 5 の一部を拡大した電子顕微鏡写真である。

【図 7】 塩水噴霧試験前の実施例 2 の希土類磁石の写真である。

【図 8】 塩水噴霧試験開始から 24 時間の時点での実施例 2 の希土類磁石の写真である。

【図 9】 塩水噴霧試験前の比較例 1 の希土類磁石の写真である。

【図 10】 塩水噴霧試験開始から 24 時間の時点での比較例 1 の希土類磁石の写真である。

【図 11】 塩水噴霧試験前の比較例 2 の希土類磁石の写真である。

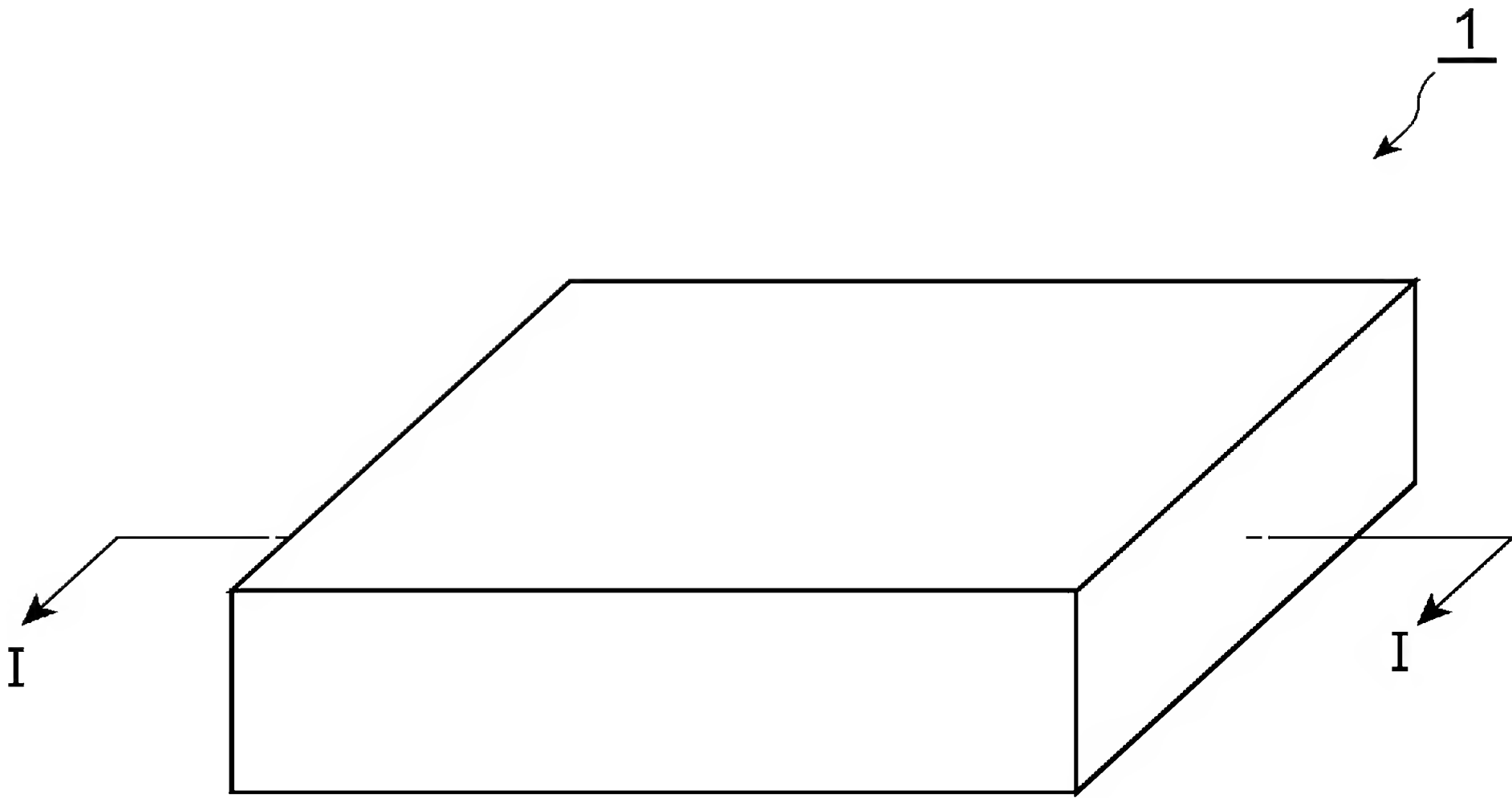
【図 12】 塩水噴霧試験開始から 24 時間の時点での比較例 2 の希土類磁石の写真である。

【符号の説明】

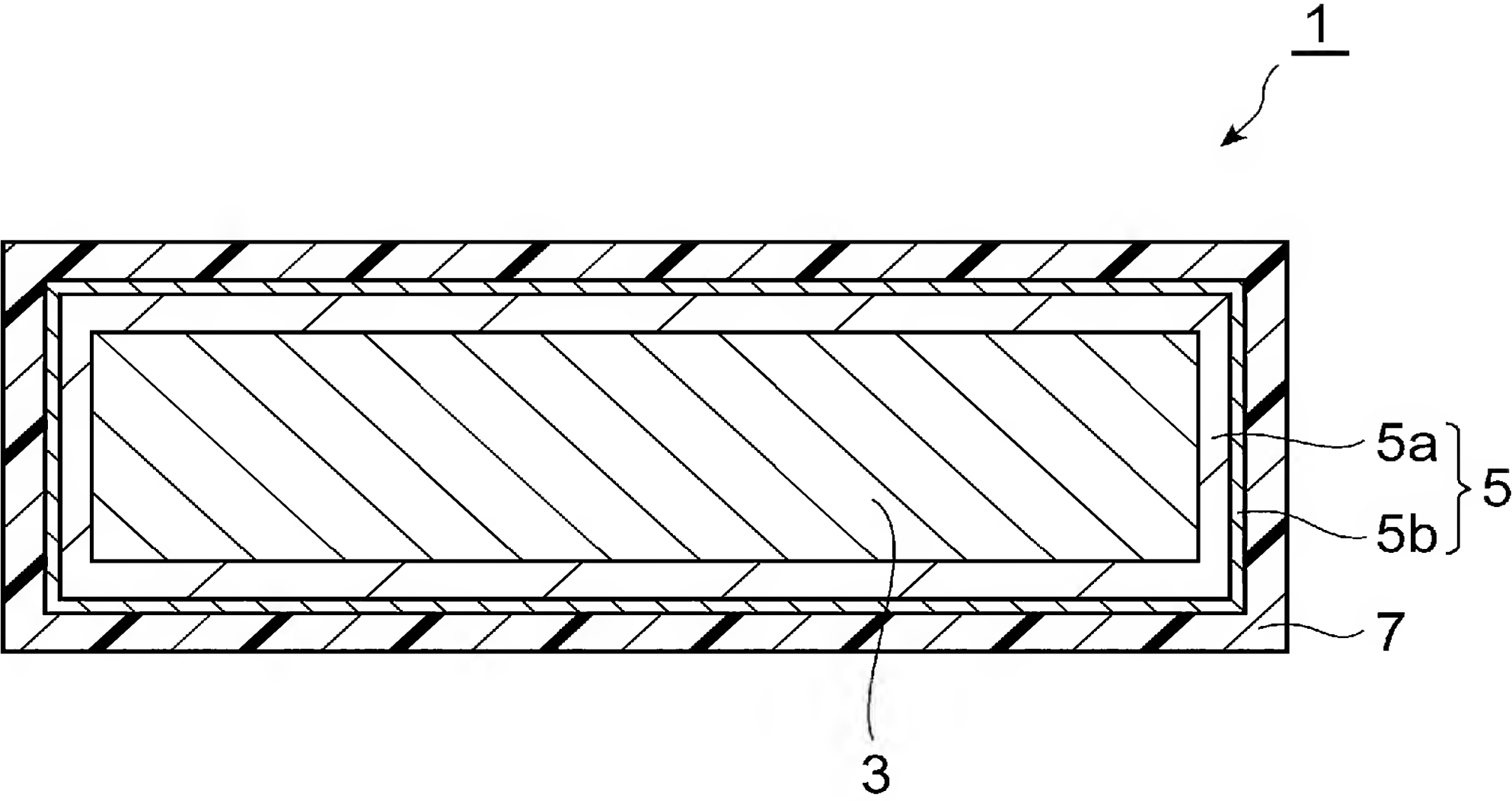
【0081】

1 … 希土類磁石、3 … 磁石素体、5 … 保護層、5 a … 第一の層、5 b … 第二の層、7 … 樹脂層。

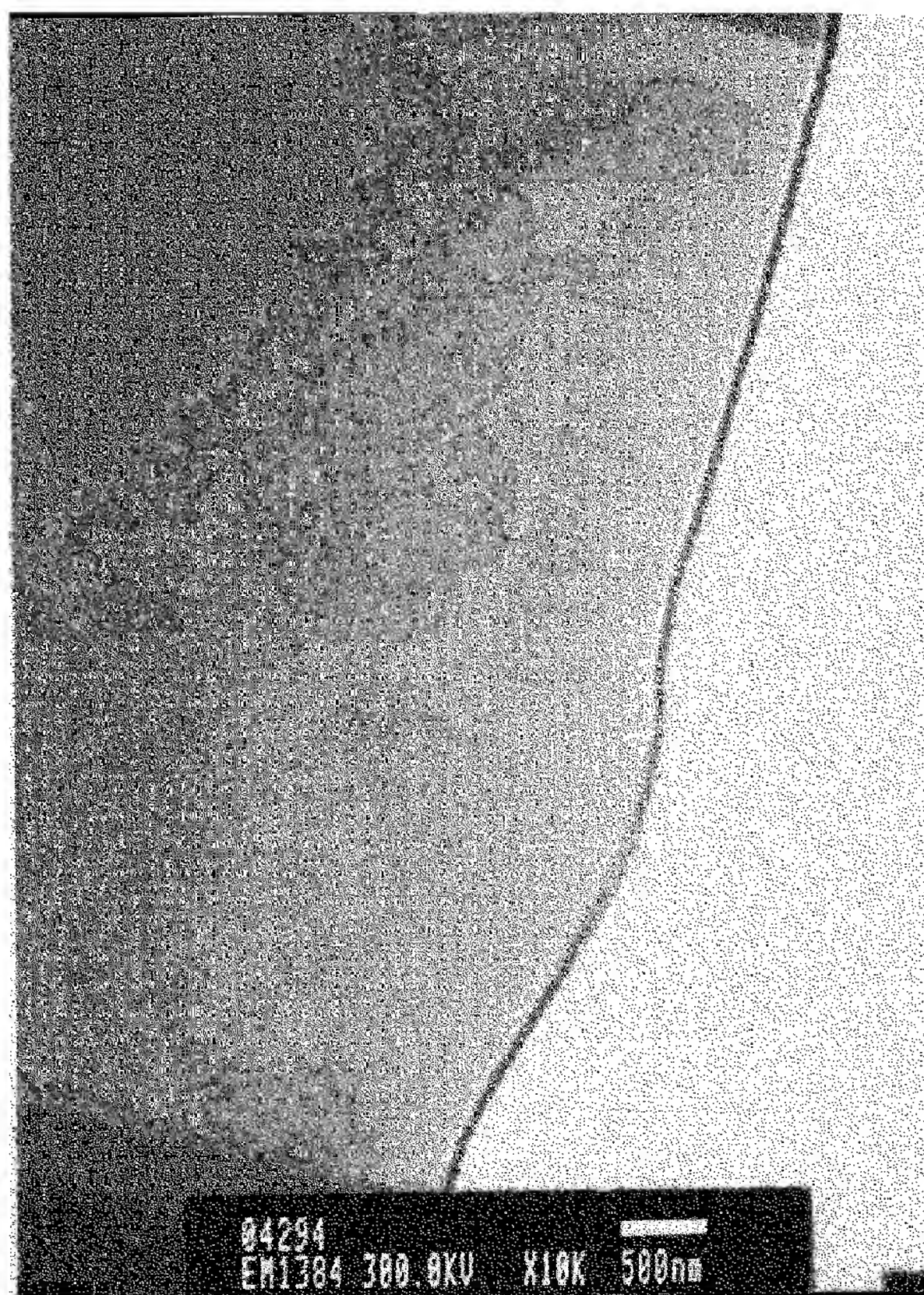
【書類名】 図面  
【図 1】

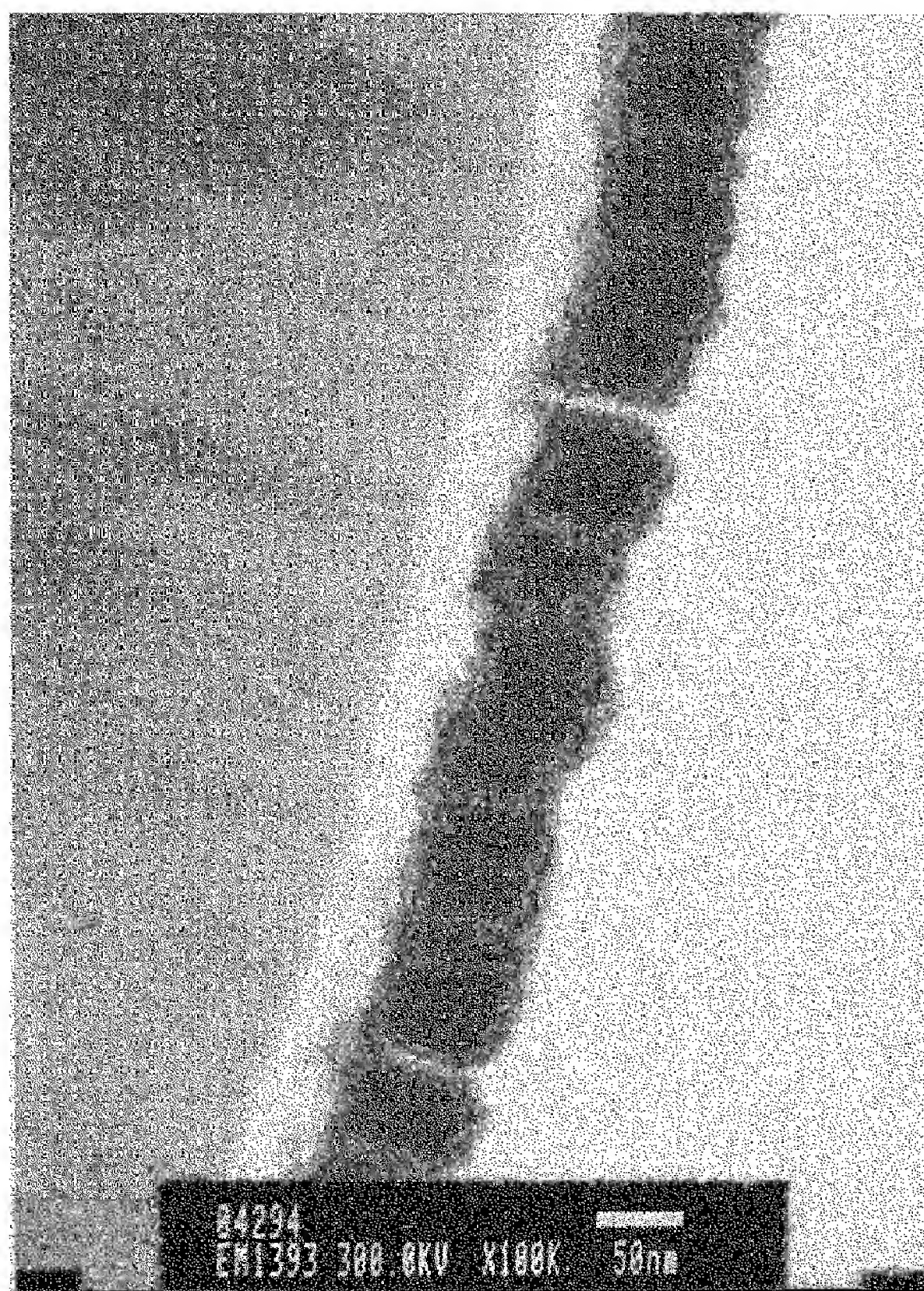


【図 2】

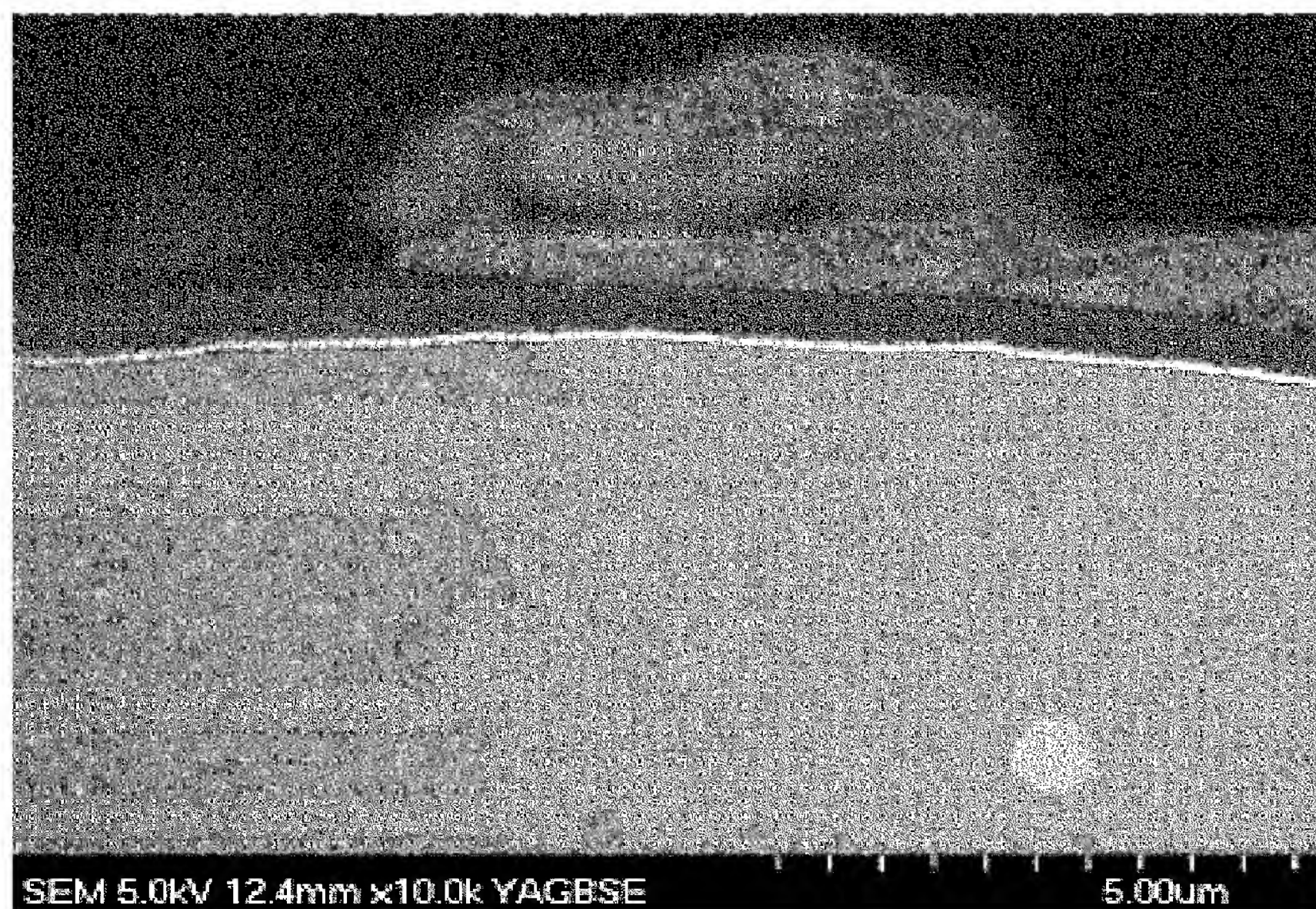


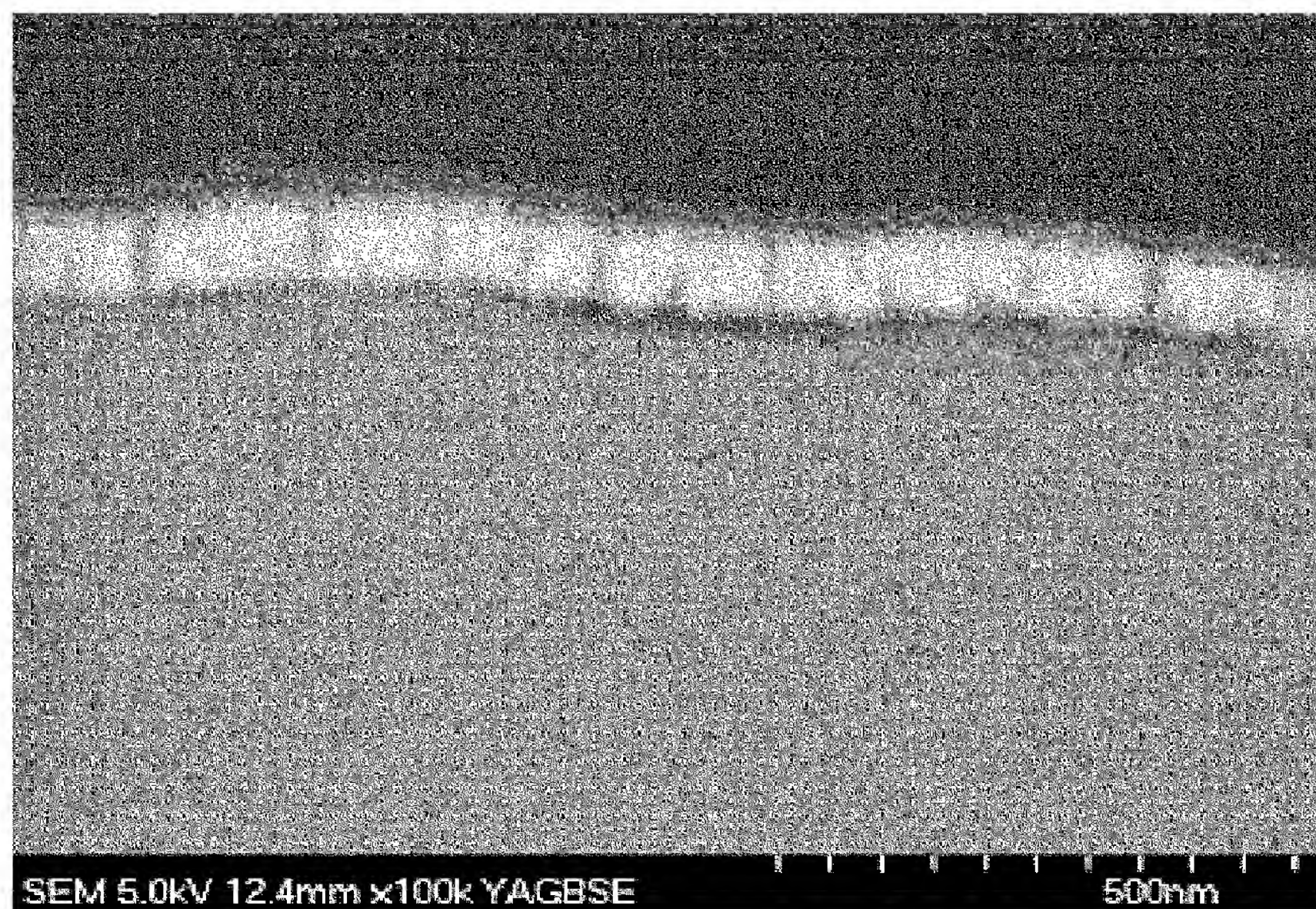




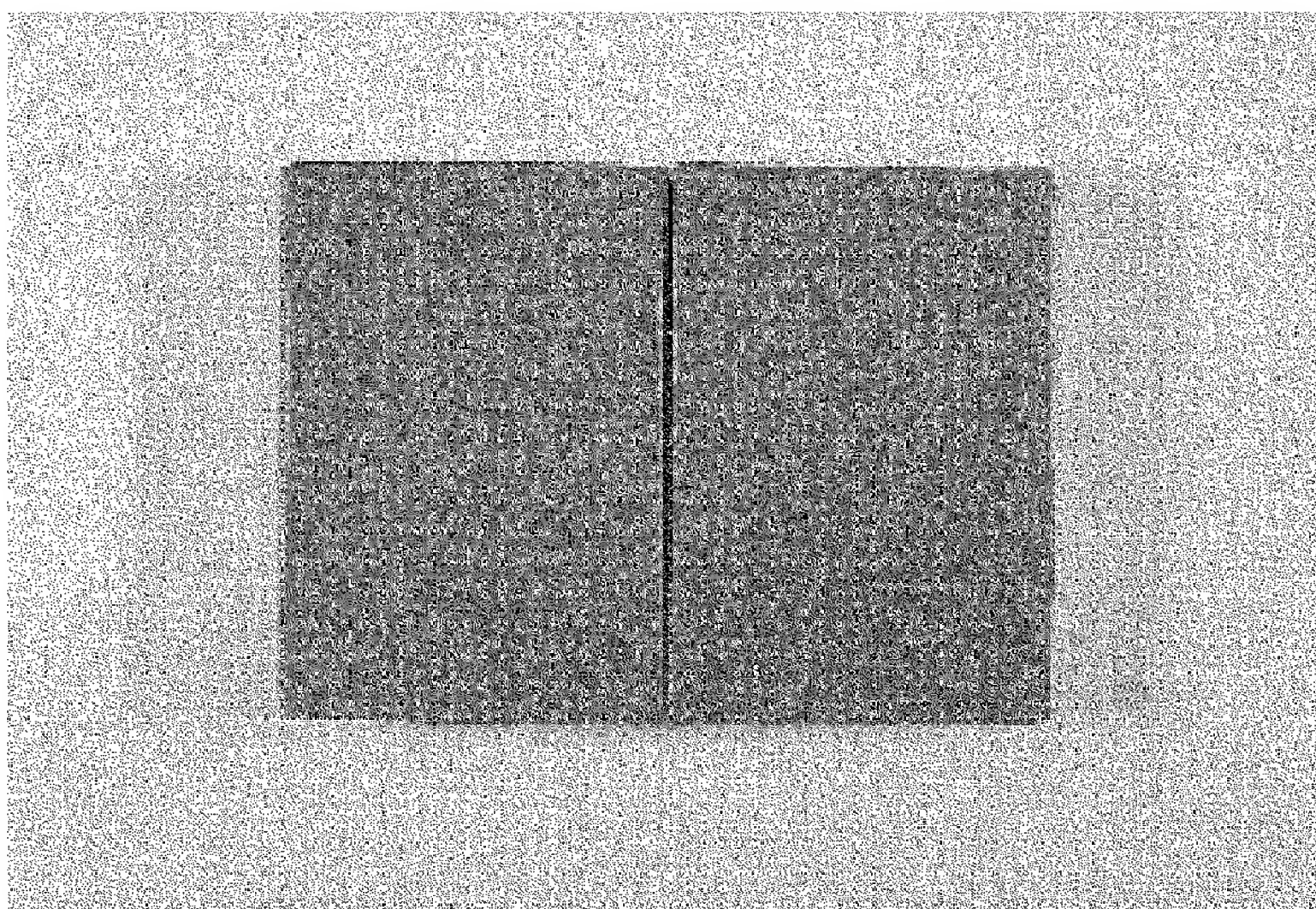


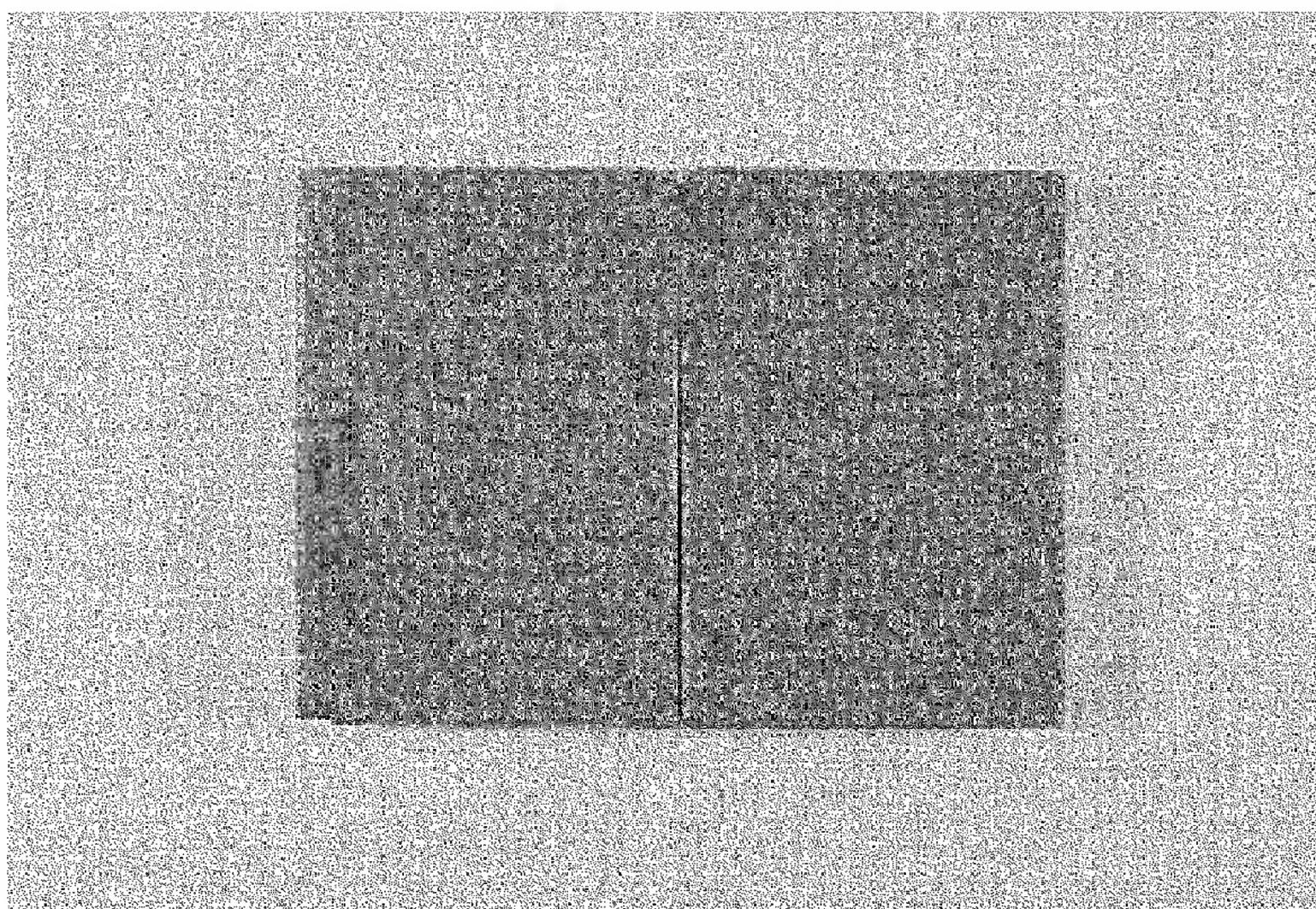




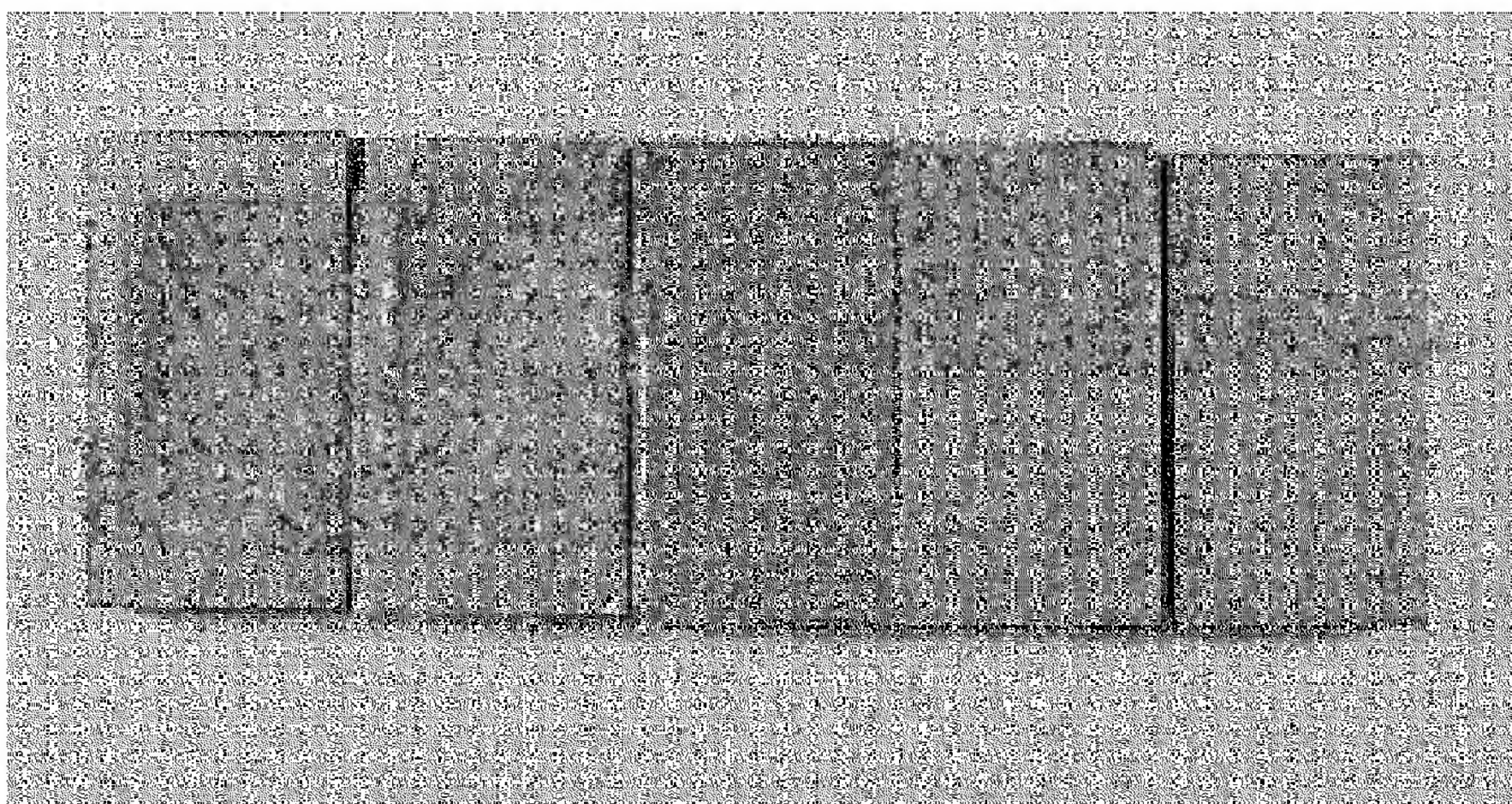


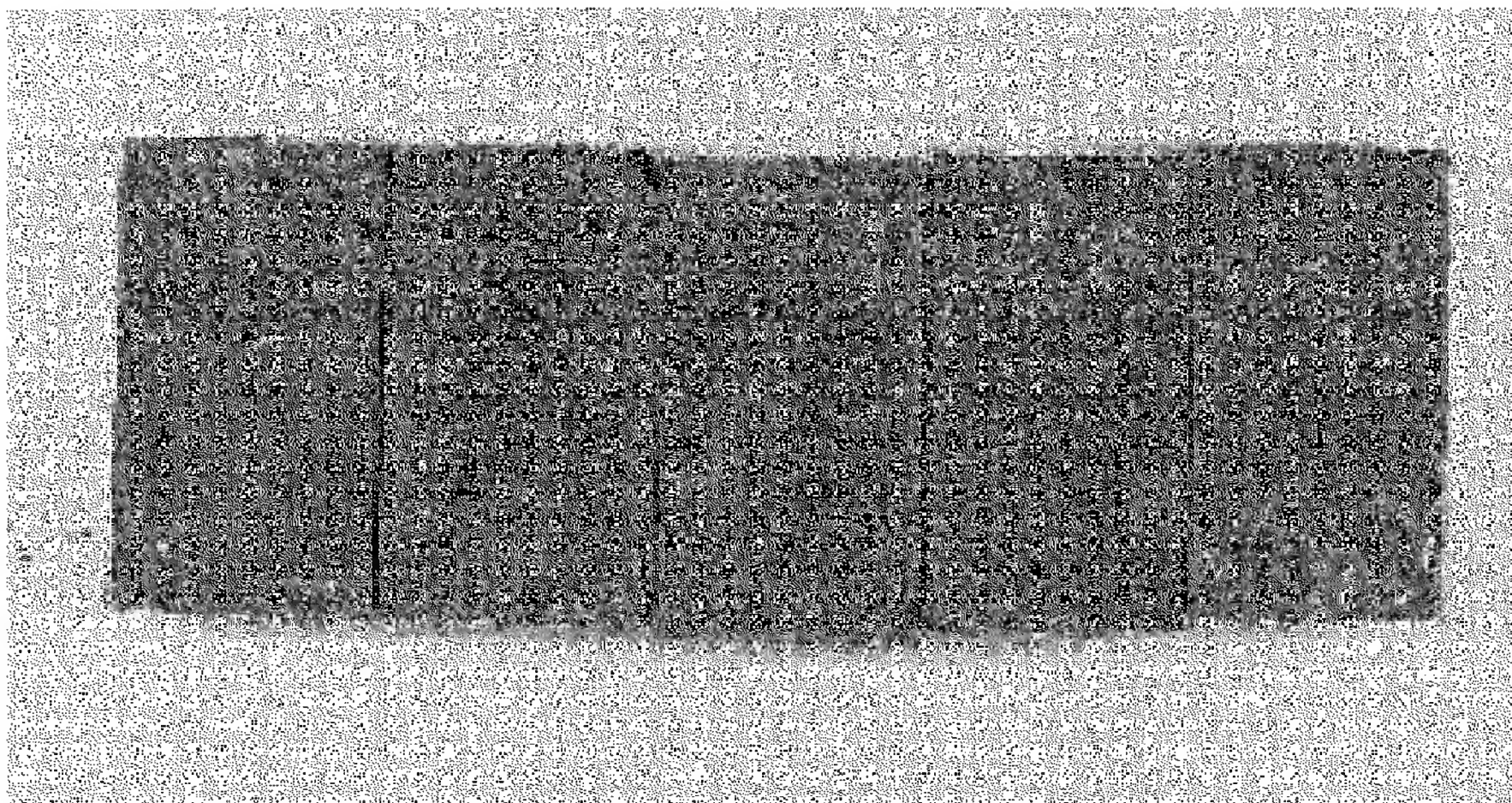




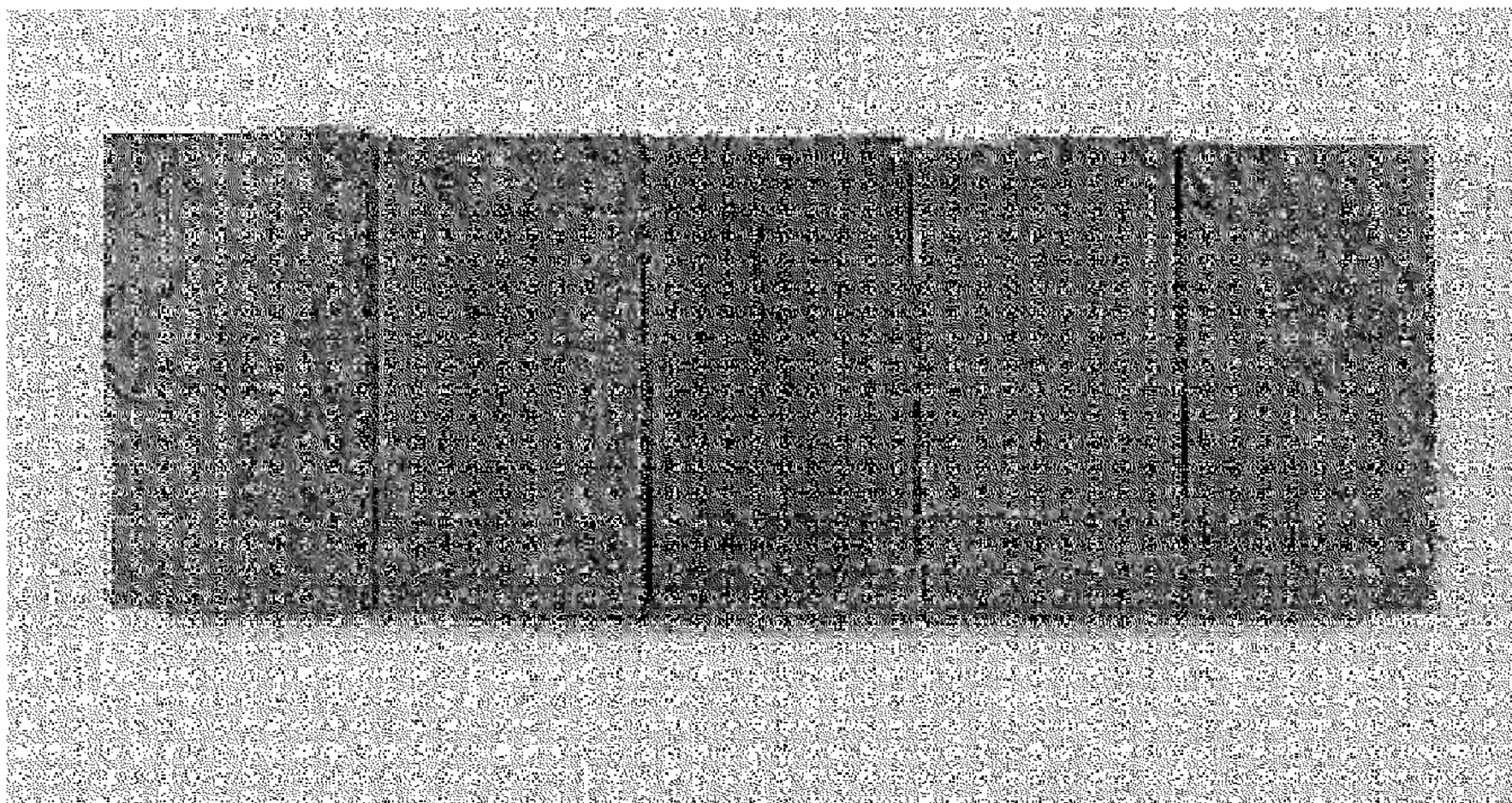


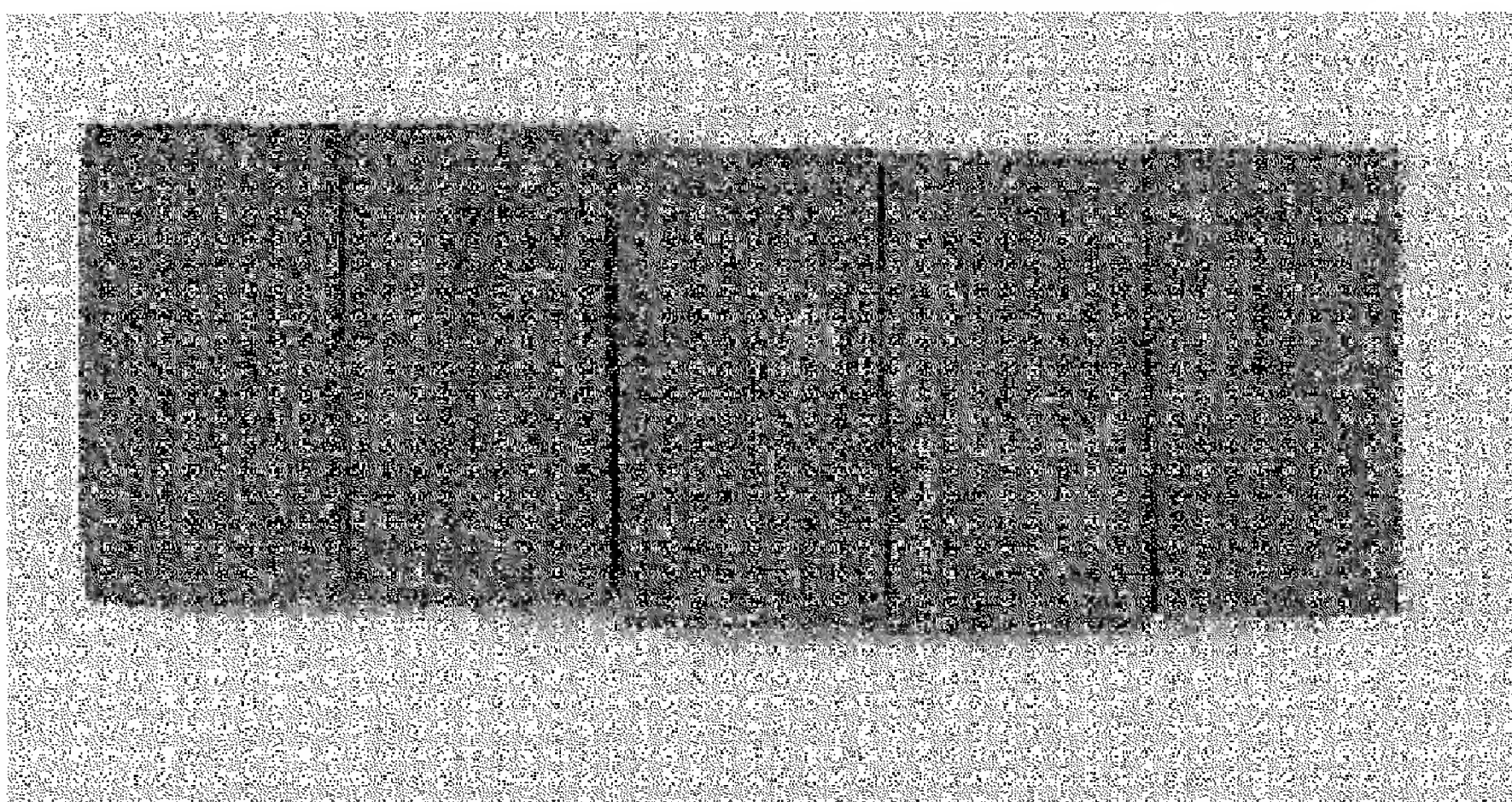












【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な耐食性を有する希土類磁石及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 希土類元素を含有する磁石素体3を熱処理して、当該磁石素体3の表面上に保護層5を形成する希土類磁石の製造方法であって、

上記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層5 a及び当該第一の層5 aを覆い希土類元素を実質的に含有しない第二の層5 bを上記保護層5が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、上記磁石素体3を熱処理し保護層5を形成する保護層形成工程と、

保護層形成工程後の保護層5の表面上に、樹脂を含有する樹脂層形成用塗布液を塗布して乾燥し、樹脂層7を形成する樹脂層形成工程と、  
を備えることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【選択図】 図2

出願人履歴

0 0 0 0 0 3 0 6 7

20030627

名称変更

5 0 0 5 4 0 1 8 7

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号  
T D K 株式会社